

THE PATENTS ACT 1977

In the Matter of European Patent (UK) No. 0 878 319 in the name of  
Felix Schoeller jr. Foto- und Spezialpapiere GmbH & Co. KG

I, Ralph Minderop, European Patent Attorney to COHAUSZ & FLORACK, of  
Kanzlerstr. 8a, 40472 Düsseldorf/Germany, do hereby declare that I am  
conversant with the German and English languages and that to the best of my  
knowledge and belief the accompanying document is a true and correct  
translation of the text on which the European Patent Office intends to grant a  
European Patent No. 0 878 319 for the Patent Application No. 98 107 696.1



(Ralph Minderop)

Date:

18 October 2007

This invention relates to a recording material for the ink jet printing method.

The ink jet method is an electronic printing method. With this method, it is possible to compile images, texts and graphics on a computer and print them out directly as screen hard copy.

In the ink jet method, droplets of a recording liquid are applied to the surface of the carrier material by means of different techniques. Essentially two variants of the method are used to produce the droplets.

In the method of continuous droplet production, a permanent stream of droplets is expelled from the nozzle under high pressure. The droplets not needed to create the image are returned to the ink supply container by various principles.

In the drop-on-demand method, a droplet of ink is produced only on demand in the areas to be imaged. By means of a digital electronic control, as in the Hertz method, it is possible to produce images with a very high resolution directly from electronic data.

The ink jet recording method is used to produce color graphics, full color copies and also for printing text, so it covers a very broad field of applications. Different requirements are made of the recording materials such as print gloss, bleed, color density, drying behavior, mottle, pick-off and gloss.

The receiving material generally consists of a carrier material, an ink-receiving layer plus optionally other auxiliary layers.

DE 37 07 627 describes an ink-receiving layer consisting of two polymer units with a quaternary ammonium compound and a pigment. This yields a high color density, good ink absorption and good water resistance. Due to the high pigment content, however, the gloss is reduced to such a great extent that it cannot be increased significantly even by calendering. Due to the paper used, a reduction in the ink-absorbing layer can also be expected.

JP 01-009776 and JP 01-075281 describe an ink-absorbing layer having good contrast, good light-fastness and water resistance consisting of a copolymer and a binder/pigment mixture. The copolymer is composed of a dimethyldiallylammonium chloride and an acrylamide. Here again, there is a loss of gloss due to the pigment component.

DE 43 22 178 proposes a pigment-containing ink-receiving layer which also contains a quaternary ammonium compound in order to achieve a high color density and image quality (definition). As with the publications cited above, here again the retention of the coloring agents from the ink is achieved by addition of the pigment and is associated with a reduction in gloss.

EP 0 627 324 describes a recording material for the ink jet printing method, where a terpolymer of a quaternary ammonium compound is used in the receiving layer. In addition, an epoxy or a triazine is also added as a cross-linking agent. This prevents bleeding of the dots of ink and irregularities in the ink and the density.

However, a disadvantage of this method is that it leads to a longer drying time and ink uptake is inferior. Due to the fact that the quaternary ammonium compound is polymerized into the terpolymer, the possibility of control for optimization of color fixation is reduced.

DE 43 22 178 describes a recording material for the ink jet printing method using a sized raw paper as a carrier material. One disadvantage of this material is that there are differences in gloss in the printed material.

The problem of this invention is to provide a recording material for the ink jet printing method which is characterized by a high color density, high gloss, good drying properties, high color brilliance and low bleed at a low coat weight on the receiving layer.

This problem is solved by a recording material which contains a carrier and an ink-receiving layer applied to it, containing an uncrosslinked copolymer consisting of a quaternary ammonium compound and vinylpyrrolidone, a polyvinyl alcohol and an amino methacrylate copolymer.

For better dye fixation and to improve the drying properties, a hydroxy-functional polymer containing quaternary amino groups based on an alkyl (meth)acrylic acid ester or an alkyl (meth)acrylamide and a polyvinyl alcohol is used as an additional binder. Partially saponified and fully saponified polyvinyl alcohols are suitable.

Other components of the ink-receiving layer may also include polyvinylpyrrolidone (PVP) homopolymers, dye fixing agents, optical brighteners, dyestuffs and other auxiliary substances.

Since the carrier material may differ in gloss values, depending on the fabrication, it is necessary in some cases to add pigments to the ink-receiving layer to permit an adjustment of gloss. Pigments such as calcium carbonate, titanium dioxide, clay, silicon dioxide, bentonite, aluminum oxide or boehmite may also be added. The amount of pigments in the ink-receiving layer may be 0 to 5 percent by weight, based on the dried layer.

The amount of copolymer by weight in the ink-receiving layer may be 5 to 80 percent by weight, and in a preferred embodiment it is 15 to 50 percent by weight. The amount of hydroxy-functional polymer containing amino groups is preferably 5 to 75 percent by weight, and in an even more preferred embodiment, it is 15 to 50 percent by weight. The amount of polyvinyl alcohol may be 5 to 80 percent by weight, and according to an even more preferred embodiment, it is 30 to 60 percent by weight.

The coating weight of the dried receiving layer may be 2 to 15 g/m<sup>2</sup>, preferably 4 to 10 g/m<sup>2</sup>.

The aqueous coating mass may vary in the following amounts by weight:

	Percent by weight
Vinylpyrrolidone/methacrylamido-propyl trimethylammonium chloride copolymer	2.2 - 60.0
Amino methacrylate	2.2 - 57.0
Polyvinyl alcohol	3.0 - 80.0
Additives	0.0 - 20.0
Water	remainder up to 100.0

The coating compound for producing the ink-receiving layer according to this invention can be applied by any of the conventional methods of application and metering methods, such as roller application, gravure or nip methods and air brushes or roller doctor blade application.

In a preferred embodiment, an intermediate layer is applied between the carrier material and the receiving layer. The intermediate layer preferably contains polyvinyl alcohol, but compounds such as polyvinylpyrrolidone or polyvinyl acetate or mixtures thereof are also suitable. A high print gloss is achieved by using this intermediate layer, because it prevents a reduction in the receiving layer when papering without a synthetic resin coating. Since the surface of paper always has a certain porosity, some of the coating is absorbed by the paper.

The print gloss will be visible on the printed paper, especially in dark areas, and should be uniform over the entire surface. A high print gloss is manifested in a smooth glossy layer. In the case of paper coated with a synthetic resin, adhesion of the receiving layer to the carrier material is improved by this intermediate layer, thus preventing shifting of the receiving layer in the printer. The coating weight of the dried intermediate layer may be 0.1 to 4.0 g/m<sup>2</sup>, preferably 0.5 to 2.0 g/m<sup>2</sup>.

Suitable carrier materials preferably include paper coated on both sides with a synthetic resin and available as so-called cast-coated papers. A very smooth and uniform surface has proven to be especially important. The surface roughness (RA) according to DIN 4768 must not

exceed a value of 0.8  $\mu\text{m}$  with a measured distance of 5 mm.

Paper coated with synthetic resin on both sides has a basis weight of 50 to 250  $\text{g/m}^2$ . Polyolefins or polyesters, for example, are used as the synthetic resin. The amount of synthetic resin coating applied amounts to at least 5  $\text{g/m}^2$ . In addition, pigments, dyestuffs and other additives may also be present in this coating.

Cast-coated paper has proven to be especially suitable. Such paper is provided in the papermaking machine with a thin surface coating containing binder and pigment and is pressed against a hot high-gloss drum under pressure, thus yielding paper with a good glossy surface which does not have the disadvantages of highly calendered paper. In comparison with paper coated with synthetic resin, this has the advantage of very short drying times. The weight of this paper is between 50  $\text{g/m}^2$  and 270  $\text{g/m}^2$ . The gloss of this paper with the intermediate layer, measured at  $60^\circ$ , must be no less than 80 %, because the gloss of the base paper has a great effect on the finished recording material due to the low coat weight of the ink-receiving layer. The print gloss must be at least 65 % in papering without an intermediate layer or at least 75 % in papering with an intermediate layer.

However, either coated or uncoated base paper is also suitable as the carrier material.

The following examples are presented to illustrate this invention in greater detail.

Examples:

The front side of a base paper coated with polyethylene was coated with coating compounds B1 through B6.

Table 1

Composition		B1	B2	B3	B4	B5	B6
Polyvinyl alcohol 15 %	1)	26.23	30.77	22.86	57.14	38.4	28.2
VP/MAPTAC copolymer 20 %	2)	14.76	11.54	17.15	7.14	11.5	10.1
Amino methacrylate copolymer 20 %	3)	14.75	23.08	8.57	21.42	11.1	9.7
Aluminum oxide hydroxide hydrate 15 %	4)					3.9	16.2
Water		44.26	34.61	51.42	14.3	35.1	35.8
Coat weight g/m <sup>2</sup>		6.9	10.8	5.2	8.5	7.6	7.8
Solids %		9.8	11.5	8.6	14.3	10.9	10.6

All values given in percent by weight

- 1) Mowiol® 10-74
- 2) Vinylpyrrolidone-methacrylamidopropyltrimethylammonium chloride copolymer, Gafquat® HS-100,
- 3) Induquat® ECR 766/964 1,
- 4) Martoxin® VPP 9507

A base paper having a total basis weight of 160 g/m<sup>2</sup> and an Ra value of 0.512, measured on the polyolefin-coated surface of the base paper, coated with polyolefin on both sides, was used as the substrate. The back side of the base paper was coated with an LDPE (low-density polyethylene). The coat weight was 22 g/m<sup>2</sup>. The front side was coated with an LDPE having a titanium dioxide content of 10 percent by weight. The coating weight was 19 g/m<sup>2</sup>.

For Examples B7 through B12, instead of the polyolefin-coated base paper, a conventional cast-coated paper was



used. The total weight was 215 g/m<sup>2</sup>. Commercial papers include Cromolux paper from Zanders or Lustrulux paper from Tullis Russell.

The coating compound produced from Example 1 was used for B7.

The coating compound produced from Example 2 was used for B8.

The coating compound produced from Example 3 was used for B9.

The coating compound produced from Example 4 was used for B10.

The coating compound produced from Example 5 was used for B11.

The coating compound produced from Example 6 was used for B12.

In Examples B1 through B3 and B7 through B9, a high-molecular-weight polyvinyl alcohol (Mowiol® 96-98) was applied with an coat weight of 0.8 g/m<sup>2</sup> as the intermediate layer. In Examples B4 through B6 and B10 through B12, polyvinylpyrrolidone (Luviskol® K90) was selected as the intermediate layer with a coat weight of 1.7 g/m<sup>2</sup>.

The substrate and the coating compound from Example 7 were used for Example 13, and no intermediate layer was applied in this example.

Comparative Examples V1 through V3

Table 2

	V1	V2	V3
Amino methacrylate copolymer 10 % 1)	51.22	75.90	44.94
Polyvinyl alcohol 7 % 2)	48.78	12.05	27.53
Polyvinylpyrrolidone 7 % 3)		12.05	27.53
Coat weight g/m <sup>2</sup>	15.8	15.4	12.8
Solids %	13.6	16.6	12.5

1) Induquat® ECR 766/964 1

2) Gohsenol GM 14

3) Luviskol® K 90

The polyolefin-coated paper from Examples B1 through B6 was used as the substrate.

Example 1a from DE 43 22 178 was used as Comparative Example V4.

Test of the recording material obtained according to Examples B1 through B13 and Comparative Examples V1 through V3.

A test image was printed on the recording material using a commercial ink jet color printer from Hewlett-Packard, Novajet, and the corresponding inks. This test image was tested for color density, bleed, mottle, ink fixation and pick-off. The results of these tests are summarized in Tables 3 and 4.

1. Color density:

The color density was measured with an X-Rite Densitometer, model 428, on the colors cyan, magenta, yellow and black.

2. Bleed:

Bleeding of inks at the edges of adjacent color areas was evaluated visually with a score of 1 to 6 (very good to very bad).

3. Mottle:

The mottle or cloudiness in a colored area was evaluated visually with a score of 1 through 6 (very good to very bad).

4. Color fixation:

To test the color fixation, the printed image was rubbed with a white cloth after storing it for 24 hours at 23 °C. The transfer of ink to the cloth for the colors cyan, magenta and yellow was evaluated. The transfer of black was evaluated separately (+ no transfer, - transfer).

5. Pick-off:

To determine the pick-off, the print image was covered with a PTS base paper after 5 minutes and after 15 minutes and was weighted with a 10 kg weight for 24 hours. Then the pick-off or transfer of ink from the ink-receiving layer to the PTS paper was evaluated

visually with on a scale of 1 to 6 (no pick-off to very strong pick-off).

#### 6. Gloss

The gloss was measured at an angle of  $60^\circ$  using a gloss meter from Dr. Lange GmbH according to DIN 67,530. The measurement was performed on the unprinted receiving material.

#### 7. Print gloss

Print gloss was also measured at an angle of  $60^\circ$  according to DIN 67,530 using a gloss meter from Dr. Lange GmbH. The measurement was performed on a part of the receiving material that was printed in black.

**Results of the measurement of color density, gloss and  
print gloss measurement in Examples B1 through B13 and  
Comparative Examples V1 through V4**

Table 3

	Cyan	Magenta	Yellow	Black	Gloss	Print Gloss
B1	2.18	1.51	2.03	2.29	92.5	88.7
B2	2.16	1.53	1.95	2.15	90.9	87.2
B3	2.18	1.45	2.04	2.33	93.1	89.1
B4	2.05	1.41	1.94	2.52	92.7	88.7
B5	2.16	1.55	1.95	2.14	91.1	87.3
B6	2.14	1.55	1.99	2.17	89.2	86.6
B7	2.16	1.52	2.01	2.28	88.5	83.4
B8	2.18	1.51	1.96	2.31	87.3	82.9
B9	2.15	1.53	1.98	2.29	88.1	83.1
B10	2.17	1.52	2.01	2.31	88.5	83.9
B11	2.19	1.55	1.95	2.27	88.6	83.8
B12	2.17	1.52	1.88	2.39	87.4	82.5
B13	2.14	1.52	1.99	2.24	87.2	80.5
V1	2.14	0.98	1.99	2.01	87.5	78.1
V2	2.05	0.95	1.99	2.09	87.7	78.3
V3	2.07	0.98	1.95	2.02	88.6	78.8
V4	2.04	0.97	1.96	2.04	82.1	73.9

**Results of testing for bleed, mottle, color fixation and pick-off from Examples B1 through B13 and Comparative Examples V1 through V3**

Table 4

	Bleed score	Mottle score	Colors cyan, magenta, yellow	Color black	5-minute pick-off score	15-minute pick-off score
B1	3	2	+	+	2	1
B2	3	2	+	+	2	1
B3	3	2	+	+	2	1
B4	3	2	+	+	2	1
B5	2	3	+	+	3	3
B6	2	3	+	+	3	2
B7	2	2	+	+	1	1
B8	2	2	+	+	1	1
B9	2	2	+	+	1	1
B10	2	2	+	+	1	1
B11	2	2	+	+	1	1
B12	2	2	+	+	1	1
B13	2	2	+	+	1	1
V1	4	3	-	+	4	3
V2	4	4	-	+	5	3
V3	4	4	-	+	5	3
V4	3	4	-	+	3	2

These examples show that the gloss and print gloss in particular have been greatly improved in comparison with the comparative examples. In the other properties, the test results also show improvements in comparison with the comparative examples.

CLAIMS

1. A recording material for the ink jet printing method consisting of a carrier and an ink-receiving layer arranged thereon, characterized in that the ink-receiving layer contains an uncrosslinked copolymer consisting of a quaternary ammonium compound and vinylpyrrolidone, a polyvinyl alcohol and an amino methacrylate copolymer.
2. A recording material according to Claims 1 and 2, characterized in that the ink-receiving layer contains a pigment.
3. A recording material according to Claims 1 through 3, characterized in that the amount of copolymer in the ink-receiving layer is 15 to 50 percent by weight.
4. A recording material according to Claims 1 through 3, characterized in that the amount of amino methacrylate in the ink-receiving layer is 15 to 50 percent by weight.
5. A recording material according to Claims 1 through 3, characterized in that the amount of polyvinyl alcohol in the ink-receiving layer is 30 to 60 percent by weight.
6. A recording material according to Claims 1 through 5, characterized in that an intermediate layer is arranged between the carrier material and the ink-receiving layer.

7. A recording material according to Claims 1 through 6, characterized in that the intermediate layer contains polyvinyl alcohol, polyvinylpyrrolidone, polyvinyl acetate or mixtures thereof.
8. A recording material according to Claims 1 through 7, characterized in that the carrier material is a paper coated with synthetic resin.
9. A recording material according to Claims 1 through 8, characterized in that the carrier material is a cast-coated paper.



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 878 319 A2**

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
18.11.1998 Patentblatt 1998/47

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **B41M 5/00**

(21) Anmeldenummer: **98107696.1**

(22) Anmeldetag: **28.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **17.05.1997 DE 19720833**

(71) Anmelder:  
**Felix Schoeller jr Foto- und Spezialpapiere  
GmbH & Co. KG  
49086 Osnabrück (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Graumann, Jürgen, Dipl.-Ing.  
49090 Osnabrück (DE)**  
• **Becker, Dieter, Dr. Dipl.-Chem.  
49125 Georgsmarienhütte (DE)**  
• **Westfal, Horst  
49194 Belm (DE)**

(74) Vertreter: **Cohausz & Florack  
Patentanwälte  
Kanzlerstrasse 8a  
40472 Düsseldorf (DE)**

### **(54) Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahldruckverfahren**

(57) Ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahldruckverfahren mit hoher Farbdichte, hohem Glanz, geringem Farbverlaufen und guten Trocknungseigenschaften bei niedrigem Auftragsgewicht, weist ein Trägermaterial auf, das mit einer Tintenempfangsschicht versehen ist, die ein Vinylpyrrolidon / Methacrylamidopropyltrimethyl-ammoniumchlorid-Copolymer, Polyvinylalkohol und ein Aminomethacrylat-Copolymer enthält.

**EP 0 878 319 A2**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren (Ink-Jet-Verfahren).

Das Ink-Jet-Verfahren gehört zu den elektronischen Druckverfahren. Hierbei ist es möglich, Bilder, Texte und Graphiken am Rechner zusammenzusetzen und als Bildschirmhardcopy direkt auszudrucken.

Beim Ink-Jet-Verfahren werden Tröpfchen einer Aufzeichnungsflüssigkeit auf die Oberfläche des Trägermaterials mittels unterschiedlicher Techniken aufgetragen. Zur Tropfenerzeugung gibt es grundsätzlich zwei Verfahrensvarianten.

Bei der Methode der kontinuierlichen Tropfenerzeugung wird unter Hochdruck ein permanenter Tröpfchenstrom aus der Düse getrieben. Die nicht für den Bildaufbau benötigten Tropfen werden durch verschiedene Prinzipien wieder dem Tintenvorratsbehälter zugeführt.

Bei der DropOn-Demand Methode wird nur an den zu bebildern Stellen auf Abruf ein Tintentröpfchen erzeugt. Durch eine digitale elektronische Steuerung, wie bei dem Hertz Verfahren, ist es möglich, Bilder mit sehr hoher Auflösung direkt aus elektronischen Daten zu erzeugen.

Das Ink-Jet-Aufzeichnungsverfahren wird zur Herstellung von Farbgraphiken, Vollfarbkopien und auch für Textdrucke eingesetzt, es umfaßt also ein sehr breites Anwendungsfeld.

An das Aufzeichnungsmaterial werden unterschiedliche Anforderungen gestellt wie Printglanz, Farbverlaufen (Bleed), Farbdensität, Trocknungsverhalten, Unruhe (Mottle), Abkatschen und Glanz.

Das Empfangsmaterial besteht im allgemeinen aus einem Trägermaterial, einer Tintenempfangsschicht und gegebenenfalls weiteren Hilfsschichten.

Die DE 37 07 627 beschreibt eine Tintenaufnahmeschicht, die aus zwei Polymereinheiten mit einer quaternären Ammoniumverbindung und einem Pigment besteht. Dadurch erreicht man eine hohe Farbdichte, gute Tintenabsorption und eine gute Wasserbeständigkeit. Durch den hohen Pigmentanteil wird aber der Glanz so stark reduziert, daß er sich auch durch eine Kalandrierung nicht wesentlich erhöhen läßt. Bedingt durch das verwendete Papier, ist auch mit einem Absinken der Tintenaufnahmeschicht zu rechnen.

Die JP 01-009776 und die JP 01-075281 beschreiben eine Tintenaufnahmeschicht mit gutem Kontrast, guter Licht- und Wasserbeständigkeit, die aus einem Copolymer und einem Bindemittel/Pigmentgemisch besteht. Das Copolymer setzt sich zusammen aus einem Dimethyldiallylammoniumchlorid und einem Acrylamid. Auch hier kommt es durch den Pigmentanteil zu einem Glanzverlust.

Die DE 43 22 178 schlägt zur Erreichung von hoher Farbdichte und Bildschärfe eine pigmenthaltige Tintenaufnahmeschicht vor, die ebenfalls eine quaternäre Ammoniumverbindung enthält.

Wie bei den oben angeführten Schriften wird auch hier die Retention der Farbstoffe aus der Tinte durch die Zugabe des Pigments erreicht und ist mit einer Glanzminderung verbunden.

Die EP 0 627 324 beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl-Druckverfahren, bei dem in der Empfangsschicht ein Terpolymer einer quaternären Ammoniumverbindung eingesetzt wird. Zusätzlich wird ein Epoxid oder ein Triazin als Vernetzungsmittel zugegeben. Dadurch wird ein Auslaufen der Farbpunkte und eine Ungleichmäßigkeit der Farbe und der Densität verhindert. Nachteilig ist aber eine Verlängerung der Trockenzeit und eine schlechtere Farbaufnahme. Durch Einpolymerisieren der quaternären Ammoniumverbindung in das Terpolymer vermindert sich die Steuerungsmöglichkeit für die Optimierung der Farbfixierung.

Die DE 43 22 178 beschreibt ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren einem geleimten Rohpapier als Trägermaterial. Nachteilig daran ist ein Auftreten von Glanzunterschieden bei dem bedrucktem Material.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Aufzeichnungsmaterial für das Ink-Jet-Druckverfahren zur Verfügung zu stellen, das sich durch hohe Farbdichte, hohen Glanz, gute Trocknungseigenschaften, hohe Farbbrillanz und geringes Farbverlaufen bei niedrigem Auftragsgewicht der Empfangsschicht auszeichnet.

Diese Aufgabe wird durch ein Aufzeichnungsmaterial gelöst, das einen Träger und eine darauf angeordnete Tintenaufnahmeschicht enthält, die ein unvernetztes Copolymer, bestehend aus einer quaternären Ammoniumverbindung und Vinylpyrrolidon, einen Polyvinylalkohol und ein Aminomethacrylat-Copolymer enthält.

Zur besseren Farbstofffixierung und Verbesserung der Trocknungseigenschaften wird ein hydroxyfunktionelles, quaternäres, Aminogruppen enthaltendes Polymer auf Basis von Alkyl(meth)acrylsäureester oder Alkyl(meth)acrylamid und einem Polyvinylalkohol als weiterem Bindemittel eingesetzt.

Geeignet sind teilverseifte und vollverseifte Polyvinylalkohole.

Weitere Bestandteile der Tintenaufnahmeschicht können Polyvinylpyrrolidon(PVP)-Homopolymere, farbstofffixierende Mittel, optische Aufheller, Farbstoffe und andere Hilfsstoffe sein.

Da sich das Trägermaterial in den Glanzwerten je nach Anfertigung unterscheiden kann, ist es in einigen Fällen nötig, Pigmente der Tintenaufnahmeschicht hinzufügen, die eine Einstellung des Glanzes ermöglichen. Zur Steuerung des Glanzes können Pigmente wie Calciumcarbonat, Titandioxid, Clay, Siliciumdioxid, Bentonit, Aluminiumoxid oder Böhmit zugesetzt werden. Die Menge der Pigmente in der Tintenaufnahmeschicht kann 0 und 5 Gew.%, bezogen auf die getrocknete Schicht betragen.

Der gewichtsmäßige Anteil des Copolymers an der Tintenaufnahmeschicht kann 5 bis 80% Gew.% und in einer bevorzugteren Form 15 bis 50 Gew.% betragen.

Der Anteil des hydroxyfunktionellen, Aminogruppen enthaltenden Polymers liegt vorzugsweise bei 5 bis 75 Gew.% und in einer noch bevorzugteren Ausführungsform bei 15 bis 50 Gew.%. Der Anteil des Polyvinylalkohols kann 5 bis 80 Gew.% und gemäß einer noch bevorzugteren Ausführungsform bei 30 bis 60 Gew.%.

Das Auftragsgewicht der getrockneten Empfangsschicht kann 2 bis 15g/m<sup>2</sup> und vorzugsweise 4 bis 10g/m<sup>2</sup> betragen.

Die wässrige Beschichtungsmasse kann in folgenden Gewichtsmengen variieren:

	Gew. %
Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer	2,2 - 60,0
Aminomethacrylat	2,2 - 57,0
Polyvinylalkohol	3,0 - 80,0
Hilfsstoffe	0,0 - 20,0
Wasser	Rest bis 100,0

Die Beschichtungsmasse zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tintenaufnahmeschicht kann mit allen gebräuchlichen Auftrags- und Dosierv Verfahren, wie Walzenauftrag-, Gravur- oder Nipp-Verfahren und Luftbürsten oder Rollraketdosierung aufgetragen werden.

In einer besonderen Ausgestaltung wird zwischen dem Trägermaterial und der Empfangsschicht zusätzlich eine Zwischenschicht aufgetragen. Die Zwischenschicht enthält vorzugsweise Polyvinylalkohol; es eignen sich aber auch Verbindungen wie Polyvinylpyrrolidon oder Polyvinylacetat oder deren Gemische. Durch diese Zwischenschicht erzielt man einen hohen Printglanz, da ein Absinken der Empfangsschicht bei Papieren ohne Kunstharzbeschichtung verhindert wird.

Da die Oberfläche von Papier immer eine gewisse Porosität aufweist, werden Teile der Beschichtungen von dem Papier aufgenommen.

Der Printglanz wird am bedruckten Papier, besonders bei dunklen Flächen sichtbar und sollte über die gesamte Fläche einheitlich sein. Hoher Printglanz äußert sich in einer glatten glänzenden Schicht. Bei Papieren, die mit Kunstharz beschichtet sind, wird durch diese Zwischenschicht die Haftung der Empfangsschicht am Trägermaterial verbessert, ein Aufschieben der Empfangsschicht im Drucker wird so verhindert.

Das Auftragsgewicht der getrockneten Zwischenschicht kann 0,1 bis 4,0g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,5 bis 2,0g/m<sup>2</sup> betragen.

Als Trägermaterialien eignen sich bevorzugt Papiere, die beidseitig mit Kunstharz beschichtet sind und sogenannte gießbeschichtete (castcoatet) Papiere. Als besonders wichtig hat sich dabei eine sehr glatte, gleichmäßige Oberfläche erwiesen. Die Oberflächenrauigkeit (Ra) nach DIN 4768 darf einen Wert von 0,8µm bei einer Meßstrecke von 5mm nicht überschreiten.

Die beidseitig mit Kunstharz beschichteten Papiere haben ein Flächengewicht von 50 bis 250 g/m<sup>2</sup>. Als Kunstharz werden beispielsweise Polyolefine oder Polyester eingesetzt.

Die Auftragsmenge der Kunstharzbeschichtung beträgt mindestens 5 g/m<sup>2</sup>. Es können zusätzlich noch Pigmente, Farbstoffe und andere Hilfsstoffe in dieser Beschichtung enthalten sein.

Weiterhin hat sich gießbeschichtetes Papier als besonders geeignet erwiesen. Diese Papiere werden in der Papiermaschine mit einem dünnen Bindemittel und Pigment enthaltenden Oberflächenstrich versehen und unter Druck gegen eine heiße Hochglanztrommel gedrückt. Dadurch erhält man Papiere mit einer guten, glänzenden Oberfläche, die die Nachteile von hochkalanderten Papieren nicht zeigen. Gegenüber kunstharzbeschichteten Papieren hat dies den Vorteil sehr niedriger Trockenzeiten. Das Flächengewicht liegt bei diesem Papier zwischen 50 g/m<sup>2</sup> und 270 g/m<sup>2</sup>.

Der Glanz des Papiers mit Zwischenschicht, gemessen bei 60°, darf nicht kleiner als 80% sein, da sich der Glanz des Basispapiers, bedingt durch das geringe Auftragsgewicht der Tintenaufnahmeschicht, stark auf das fertige Aufzeichnungsmaterial auswirkt. Der Printglanz muß bei Papieren ohne Zwischenschicht mindestens 65%, mit Zwischenschicht mindestens 75% betragen.

Als Trägermaterial geeignet ist aber auch ein unbeschichtetes oder gestrichenes Basispapier.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele:

Die Vorderseite eines polyethylenbeschichteten Basispapiers wurde mit den Beschichtungsmassen B1 bis B6 beschichtet.

Tabelle 1

Zusammensetzung	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Polyvinylalkohol 15% 1)	26,23	30,77	22,86	57,14	38,4	28,2
VP/MAPTAC Copolymer 20% 2)	14,76	11,54	17,15	7,14	11,5	10,1
Aminomethacrylat Copolymer 20% 3)	14,75	23,08	8,57	21,42	11,1	9,7
Aluminiumoxidhydroxid Hydrat 15% 4)					3,9	16,2
Wasser	44,26	34,61	51,42	14,3	35,1	35,8
Auftrag g/m <sup>2</sup>	6,9	10,8	5,2	8,5	7,6	7,8
Feststoff %	9,8	11,5	8,6	14,3	10,9	10,6
alle Angaben in Gew.%						

1) Mowiol® 10-74

2) Vinylpyrrolidon/Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid Copolymer, Gatquat® HS-100,

3) Induquat® ECR 766/964 I,

4) Martoxin® VPP 9507

Als Unterlage diente ein beidseitig polyolefinbeschichtetes Basispapier mit einem Gesamtflächengewicht von 160 g/m<sup>2</sup> und einem Ra Wert von 0,512, gemessen auf der polyolefinbeschichteten Oberfläche des Basispapiers.

Die Rückseite des Basispapiers wurde mit einem LDPE (low density Polyethylen) beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 22 g/m<sup>2</sup>. Die Vorderseite wurde mit einem LDPE mit einem Titandioxidgehalt von 10 Gew.% beschichtet. Das Auftragsgewicht betrug 19 g/m<sup>2</sup>.

Für die Beispiele B7 bis B12 wurde anstelle des polyolefinbeschichteten Basispapiers ein handelsübliches cast-coated Papier verwendet. Das Gesamtgewicht betrug 215 g/m<sup>2</sup>. Handelsübliche Papiere sind die Cromoluxpapiere der Firma Zanders oder die Lustruluxpapiere von Tullis Russell.

Für B7 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 1 verwendet.

Für B8 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 2 verwendet.

Für B9 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 3 verwendet.

Für B10 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 4 verwendet.

Für B11 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 5 verwendet.

Für B12 wurde die Beschichtungsmasse von Beispiel 6 verwendet.

Als Zwischenschicht wurde bei den Beispielen B1 bis B3 und B7 bis B9 ein hochmolekularer Polyvinylalkohol (Mowiol® 96-98) mit einem Auftragsgewicht von 0,8g/m<sup>2</sup> aufgetragen.

Bei den Beispielen B4 bis B6 und B10 bis B12 wurde als Zwischenschicht Polyvinylpyrrolidon (Luviskol® K90) mit einem Auftragsgewicht von 1,7g/m<sup>2</sup> gewählt.

Als Beispiel 13 diente die Unterlage und die Beschichtungsmasse von Beispiel 7, eine Zwischenschicht wurde bei diesem Beispiel nicht aufgetragen.

## Vergleichsbeispiele V1 bis V3

Tabelle 2

	V1	V2	V3
Aminomethacrylat Copolymer 10% 1)	51,22	75,9	44,94
Polyvinylalkohol 7% 2)	48,78	12,05	27,53
Polyvinylpyrrolidon 7% 3)		12,05	27,53
Auftrag g/m	15,8	15,4	12,8
Feststoff %	13,6	16,6	12,5

1) Induquat® ECR 766/964 I

2) Gohsenol GM 14

3) Luviskol® K 90

Als Unterlage diente das polyolefinbeschichtete Papier der Beispiele B1 bis B6.

Als Vergleichsbeispiel V4 diente das Beispiel 1a aus der DE 43 22 178.

Prüfung des gemäß Beispiel B1 bis B13 und Vergleichsbeispiel V1 bis V3 erhaltenen Aufzeichnungsmaterials.

Auf das Aufzeichnungsmaterial wurde mit einem handelsüblichen Ink-Jet-Farbdruker von Hewlett Packard, Nova-jet, und den entsprechenden Tinten ein Testbild aufgedruckt. Dieses Testbild wurde auf Farbdensität, Verlaufen, Mottle, Farbfixierung und Abklatschen geprüft. Die Ergebnisse dieser Prüfungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengefaßt.

## 1. Farbdensität:

Die Farbdensität wurde mit einem X-Rite Desitometer Typ 428 an den Farben Cyan, Magenta, Gelb und Schwarz gemessen.

## 2. Verlaufen (Bleed):

Das Ineinanderverlaufen der Tinten an den Rändern von zusammenliegenden Farbflächen wurde visuell mit den Noten 1 bis 6 (sehr gut bis sehr schlecht) beurteilt.

## 3. Unruhe (Mottle):

Die Unruhe oder auch Wolkigkeit in einer Farbfläche wurde visuell mit den Noten 1 bis 6 (sehr gut bis sehr schlecht) beurteilt.

## 4. Farbfixierung:

Zur Prüfung der Farbfixierung wurde das Druckbild nach 24 Stunden Lagerung bei 23°C mit einem weißen Lappen abgerieben. Bewertet wurde die Übertragung der Tinte auf den Lappen für die Farben Cyan, Magenta und Gelb. Die Übertragung von Schwarz wurde gesondert bewertet (+ keine Übertragung, - Übertragung).

## 5. Abklatschen:

Zur Prüfung des Abklatschen wurde das Druckbild nach 5 Minuten und nach 15 Minuten mit einem PTS Basispapier abgedeckt und mit einem 10 kg Gewicht 24 Stunden belastet. Anschließend wurde das Abklatschen der Tinte von der Tintenempfangsschicht auf das PTS Papier visuell mit den Noten 1 bis 6 (kein Abklatschen bis sehr starkes Abklatschen) beurteilt.

## 6. Glanz

Der Glanz wurde mit einem Glanzmeßgerät der Dr. Lange GmbH nach DIN 67530, bei einem Winkel von 60° gemessen. Die Messung wurde am unbedruckten Empfangsmaterial durchgeführt.

## 7. Printglanz

Der Printglanz wurde ebenfalls mit einem Glanzmeßgerät der Dr. Lange GmbH nach DIN 67530, bei einem Winkel von 60° gemessen. Die Messung wurde auf einem schwarz bedruckten Teil des Empfangsmaterials durchgeführt.

**Ergebnisse der Farbdensitätsmessungen der Glanzmessung und der Printglanzmessung der Beispiele B1 bis B13 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V**

Tabelle 3

	Cyan	Magenta	Gelb	Schwarz	Glanz	Printglanz
B1	2,18	1,51	2,03	2,29	92,5	88,7
B2	2,16	1,53	1,95	2,15	90,9	87,2
B3	2,18	1,45	2,04	2,33	93,1	89,1
B4	2,05	1,41	1,94	2,52	92,7	88,7
B5	2,16	1,55	1,95	2,14	91,1	87,3
B6	2,14	1,55	1,99	2,17	89,2	86,6
B7	2,16	1,52	2,01	2,28	88,5	83,4
B8	2,18	1,51	1,96	2,31	87,3	82,9
B9	2,15	1,53	1,98	2,29	88,1	83,1
B10	2,17	1,52	2,01	2,31	88,5	83,9
B11	2,19	1,55	1,95	2,27	88,6	83,8
B12	2,17	1,52	1,88	2,39	87,4	82,5
B13	2,14	1,52	1,99	2,24	87,2	80,5
V1	2,14	0,98	1,99	2,01	87,5	78,1
V2	2,05	0,95	1,99	2,09	87,7	78,3
V3	2,07	0,98	1,95	2,02	88,6	78,8
V4	2,04	0,97	1,96	2,04	82,1	73,9

**Ergebnisse der Prüfung auf Bleed, Mottle, Farbfixierung und Abklatschen der Beispiele B1 bis B13 und der Vergleichsbeispiele V1 bis V3**

Tabelle 4

	Bleed Note	Mottle Note	Farbf. C,M,G	Farbf. Schwarz	Abkl.5 Min. Note	Abkl.15 Min. Note
B1	3	2	+	+	2	1
B2	3	2	+	+	2	1
B3	3	2	+	+	2	1
B4	3	2	+	+	2	1
B5	2	3	+	+	3	3
B6	2	3	+	+	3	2
B7	2	2	+	+	1	1
B8	2	2	+	+	1	1
B9	2	2	+	+	1	1

Tabelle 4 (fortgesetzt)

	Bleed Note	Mottle Note	Farbf. C,M,G	Farbf. Schwarz	Abkl.5 Min. Note	Abkl.15 Min. Note
B10	2	2	+	+	1	1
B11	2	2	+	+	1	1
B12	2	2	+	+	1	1
B13	2	2	+	+	1	1
V1	4	3	-	+	4	3
V2	4	4	-	+	5	3
V3	4	4	-	+	5	3
VA	3	4	-	+	3	2

Die Beispiele zeigen, daß besonders der Glanz und der Printganz gegenüber den Vergleichsbeispielen erheblich verbessert werden konnte. Auch bei den anderen Eigenschaften zeigen die Prüfergebnisse Verbesserungen gegenüber den Vergleichsbeispielen.

#### Patentansprüche

1. Aufzeichnungsmaterial für das Tintenstrahl Druckverfahren, bestehend aus einem Träger und aus einer darauf angeordneten Tintenaufnahmeschicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenaufnahmeschicht ein unvernetztes Copolymer, bestehend aus einer quaternären Ammoniumverbindung und Vinylpyrrolidon, einen Polyvinylalkohol und ein Aminomethacrylat enthält.
2. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Tintenaufnahmeschicht ein Pigment enthält.
3. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Copolymers in der Tintenaufnahmeschicht 15 bis 50 Gew.% beträgt.
4. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Aminomethacrylats in der Tintenaufnahmeschicht 15 bis 50 Gew.% beträgt.
5. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anteil des Polyvinylalkohols in der Tintenaufnahmeschicht 30 bis 60 Gew.% beträgt.
6. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwischen Trägermaterial und Tintenaufnahmeschicht eine Zwischenschicht angeordnet ist.
7. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zwischenschicht Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat oder Mischungen davon enthält.
8. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trägermaterial ein kunstharzbeschichtetes Papier ist.
9. Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trägermaterial ein gießbeschichtetes Papier ist.